

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-061678

(43)Date of publication of application : 12.04.1983

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 56-159395

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1981

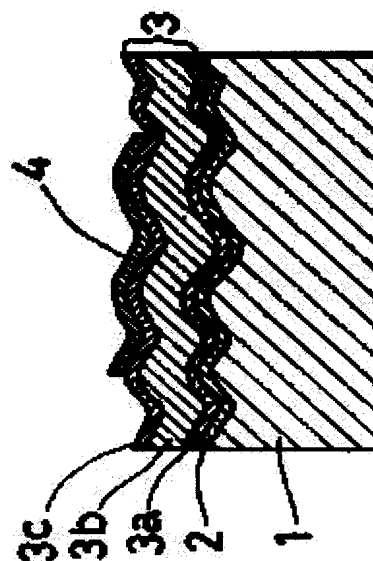
(72)Inventor : IIDA HIDEYO
SHIBA NOBUYASU
MISHIYUKU TOSHIO
ITO ATSUO

(54) AMORPHOUS SILICON SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To avoid influence of unevenness of ceramic substrate surface and to improve conversion efficiency by forming the electrode between the ceramic substrate and amorphous Si layer with a transparent film of metal oxide.

CONSTITUTION: The rear side transparent electrodes are formed by the depositing the SnO_2 , In_2O_3 , SnIn_2O_4 etc. 2 on the ceramic substrate 1 in the backed surface condition (unevenness of 2 ~ several mm) containing Al_2O_3 of about 90% in the conventional process, the p layer 3b, n layer 3c of the amorphous Si are sequentially precipitated, thereby the surface electrode film 4 of the same material is precipitated in the thickness of $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$. The substrate 1 is formed as thin as 0.2mm or less or as a light transmissive substrate with high sintering degree. Thereby, the light can be made to irradiate from the substrate side. According to this structure, an ordinary ceramic plate can be used and substrate price can be reduce to about 1/6, with improvement in conversion coefficient. In addition, the wiring pattern and electrode with small resistance and with large adhesivity can be formed by the thick film printing method on the ceramic substrate. The substrate thus obtained is capable of showing excellent heat proof and thermal conductivity proof characteristic with the ceramic plate intrinsically shows.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—61678

⑮ Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号
7021—5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 非晶質シリコン太陽電池

⑰ 特 願 昭56—159395

⑱ 出 願 昭56(1981)10月8日

⑲ 発 明 者 飯田英世
東京都台東区上野1丁目2番12
号太陽誘電株式会社内

⑲ 発 明 者 柴信康
東京都台東区上野1丁目2番12
号太陽誘電株式会社内

⑲ 発 明 者 三宿俊雄
東京都台東区上野1丁目2番12
号太陽誘電株式会社内

⑲ 発 明 者 伊藤厚雄
東京都台東区上野1丁目2番12
号太陽誘電株式会社内

⑲ 出 願 人 太陽誘電株式会社
東京都台東区上野1丁目2番12
号

⑲ 代 理 人 弁理士 北村欣一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

非晶質シリコン太陽電池

2. 特許請求の範囲

セラミツク基板上に非晶質シリコン層を設けた太陽電池において、前記セラミツク基板と非晶質シリコン層間の電極を金属酸化物透明膜としたことを特徴とする非晶質シリコン太陽電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、セラミツク基板上に非晶質シリコン層を設けた非晶質シリコン太陽電池に関する。従来、絶縁基板上に非晶質シリコン層を設けたシリコン太陽電池の絶縁基板として、ガラス基板やプラスチック基板が用いられていたが、これ等は耐熱性が乏しいため基板上に電極端子や配線パターンを厚膜印刷技術によつて形成する場合、700°～850°の焼成工程で基板が軟化、変形、焼失し又は厚膜配線材料と反応してしまうという不都合があり、また、耐摩耗性、耐食性、熱伝導性等の点で満足できるものでなかつ

た。そこでこれ等の絶縁基板に代つて、最近、セラミツク基板を用いた太陽電池が提案された。このものは、第1図示のようにセラミツク基板(a)上にガラス膜(b)を50～100μm被覆し、次いで表面電極としてステンレス膜(c)を、更に非晶質シリコン層(d)としてのp層(d₁)、i層(d₂)及びn層(d₃)並びに例えばITO膜の透明電極(e)を順次被覆したものであり、その基板は、耐摩耗性、熱伝導性等に優れているが次のような欠点がある。すなわち、変換効率を上げるために、成形時2～数μm程度の凹凸があるセラミツク基板にガラス膜を被覆し、次いでガラス膜面を研磨するか又はセラミツク基板を研磨した後ガラス膜を被覆しその表面を平滑化するので、工数が多くなりコスト高になる。また、基板表面がガラスで被覆されているため、ガラス基板と同様、耐熱性がなく厚膜印刷技術を用いて基板面に電極、配線等を形成できない。

本発明はこの先行技術の以上のような欠点を無くすると共にこれより更に変換効率の優れた非晶

特開昭58-61678(2)

質シリコン太陽電池を提供することをその目的とするもので、セラミック基板上に非晶質シリコン層を設けた太陽電池において、前記セラミック基板と非晶質シリコン層間の電極を金属酸化物透明膜としたことを特徴とする。

すなわち、成形したセラミック基板上に、これと非晶質シリコン層間の電極として、ステンレス、モリブデン、チタン、タングステン等の金属を被覆する代りに、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム等の金属酸化物透明膜を被覆させてセラミック基板の凹凸の影響を受けないようにし、太陽電池特性を向上させたことを特徴とする。

この材料の違いにより以上の差異が生ずる理由は明らかでないが、非晶質シリコン層のp層又はn層が凹凸のあるセラミック基板上の金属電極表面に析出してその表面を均一に被覆する力すなわち被覆力よりも、凹凸の程度が金属電極と同じである金属酸化物透明膜の表面に析出してその表面を被覆する被覆力の方が優れ、p層又

はn層に不完全(例えば薄く)な部分が形成されることがないことによると考えられる。

第2図は本発明の非晶質シリコン太陽電池の構成の説明図であつて、(1)は従来から混成集積回路用基板として用いられる、アルミナを主成分(約90%)とする焼成したままの表面状態(2~数 μm の凹凸)を持つセラミック基板で、この上にスプレー法、OVD法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法などにより酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム錫など従来透明電極材料として使用されていた被膜(2)を析出させて裏面電極とし、次いでこの被膜(2)上に非晶質シリコン層(3)としてp層(3a)、1層(3b)及びn層(3c)を順次析出させ、最後に光入射側の電極として酸化インジウム錫、酸化錫、酸化インジウム等の透明電極膜(4)を0.05~0.5 μm 程度析出させて太陽電池素子とする。前記非晶質シリコン層の析出順序はn層、1層及びp層の順に変えてもよい。また前記セラミック基板(1)の厚みを例えば0.2 mm 以下に薄くしたり、

焼結度が高く透光性の優れたセラミック基板を使用した場合には、この基板側から光を入射させることができ、この場合は透明電極膜(4)は非透光性の金属電極に代えることができる。

以下本発明の実施例を説明する。

実施例1

95%のアルミナを主成分とする15 mm 角、厚さ0.5 mm のセラミック基板を用意する。この表面は研磨しないままとし、粗さ2 μm である。純度99.99%の塩化錫($\text{SnOCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)と純度99.99%の塩化アンチモン(SbOCl_3)を錫(Sn)に対してアンチモンが5重量%となるように秤量して後1%塩酸水溶液に溶解して濃度10重量%の原料液を作製し、これを450°Cに加熱された前記セラミック基板の上にスプレーして、膜厚約1 μm のアンチモンが添加された酸化錫膜(シート抵抗約15 Ω/\square)を析出させた。これをモノシラン(SiH_4)に対するジボラン(B_2H_6)の体積比を0.9%とした混合ガス中に入れ、RFグロー放電により前記酸化錫膜上に約500Åのp層を

析出させた。次いでモノシラン(SiH_4)のみを用い、膜厚約5000Åの1層を、続いてモノシラン(SiH_4)に対してホスフィン(PH_3)の体積比を2%とした混合ガスを用い、膜厚約1000Åのn層をそれぞれグロー放電により順次析出させた。この析出させた時のセラミック基板の温度は250°C、グロー放電に用いる高周波電力は50W(13.56MHz)、前記混合ガス及びモノシランガスの圧力は1トルであつた。

このようにして得られたアモルファスシリコン層を250°Cに加熱し、 5×10^{-4} トルの酸素圧の雰囲気中でこの層上に電子ビーム蒸着法によつて錫10重量%を含む酸化インジウム錫を2 mm 角の穴が明いたステンレスマスクを通して蒸着し、膜厚5000Åでシート抵抗約60 Ω/\square の酸化インジウム錫膜(光入射側電極)を析出させた。このようにして得た太陽電池にソーラー・シミュレータ(AM-1)の光(80 mW/cm^2)を照射してその特性を測定した。

この測定結果は開放電圧(V_{oc})0.80V、短絡

電流 (J_{sc}) 13.1 mA/cm²、曲線因子 (FF) 0.61、変換効率 (η) 6.0%であつた。

実施例 2 乃至実施例 6

実施例 1 と同じセラミツク基板を用い、この基板の上に電極として金属酸化物透明膜を下記のようにして析出させ、この透明膜上に実施例 1 と同じ条件で p、i、n 各層を、更に酸化インジウム錫膜 (光入射側電極) を順次析出させた。このようにして得た太陽電池について実施例 1 と同じ条件でソーラー・シミュレータの光を照射してその特性を測定した。

実施例 2

インジウムに対する錫の重量が 10 重量%となるようにした $\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_3$ とより成るペレットを電子ビームによつて加熱蒸着させ、同時に酸素を 5×10^{-3} トール導入することによつて 350°C に加熱された前記セラミツク基板の上に約 1 μm の酸化インジウム錫 (ITO) 膜 (シート抵抗約 3 Ω/\square) を析出させた。

この太陽電池の特性は開放端電圧 (V_{oc}) 0.68 V、

グしてセラミツク基板上に約 1 μm の酸化インジウム錫膜 (シート抵抗約 3 Ω/\square) を析出させた。この太陽電池の特性は開放端電圧 (V_{oc}) 0.72 V、短絡電流 (J_{sc}) 12.2 mA/cm²、曲線因子 (FF) 0.59、変換効率 (η) 5.0%であつた。

実施例 5

前記セラミツク基板の上に OVD 法により酸化錫膜を析出させた。すなわち、 SnO_2 と Sb_2O_3 を原料としキャリアガスとしてアルゴン (Ar) ガス、酸化剤として酸素ガスを用い、450°C に加熱されたセラミツク基板の上に約 1 μm のアンチモンを添加した酸化錫膜 (シート抵抗約 6 Ω/\square) を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 (V_{oc}) 0.80 V、短絡電流 (J_{sc}) 9.67 mA/cm²、曲線因子 (FF) 0.61、変換効率 5.9%であつた。

実施例 6

前記セラミツク基板の上に真空蒸着法によつて酸化インジウム膜を析出させた。すなわち、通常の抵抗加熱法によつて酸素圧 5×10^{-3} トー

特開昭58-61678(3)

短絡電流 (J_{sc}) 9.80 mA/cm²、曲線因子 (FF) 0.60、変換効率 (η) 5.0%であつた。

実施例 3

前記セラミツク基板の上にスプレー法により酸化インジウム錫膜を析出させた。すなわち、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をインジウムに対し錫の重量が 2 重量%となるように秤量して後 1% の塩酸水溶液に溶解して 10 重量%濃度の原料液とし、これを 450°C に加熱されたセラミツク基板上にスプレーして約 1 μm の酸化インジウム錫膜 (5 Ω/\square) を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 (V_{oc}) 0.72 V、短絡電流 (J_{sc}) 12.0 mA/cm²、曲線因子 (FF) 0.60、変換効率 (η) 5.2%であつた。

実施例 4

前記セラミツク基板の上にスパッタリング法により酸化インジウム錫膜を析出させた。すなわち、インジウムに対し錫の重量が 10 重量%であるインジウム錫をターゲットにしてアルゴン圧 5×10^{-3} トールの雰囲気中でスパッタリン

ルの雰囲気中で金属インジウムをモリブデンボートより蒸発させ、セラミツク基板の上に約 1 μm の酸化インジウム膜 (シート抵抗約 4 Ω) を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧 (V_{oc}) 0.70 V、短絡電流 (J_{sc}) 9.52 mA/cm²、曲線因子 (FF) 0.60、変換効率 (η) 5.0%であつた。

比較例 1 乃至比較例 5

下記の基板を用い、この基板の上に電極を下記のようにして析出させ、この電極上に前記各実施例と同じ条件で p、i、n 各層を、更に酸化インジウム錫膜 (光入射側電極) を順次析出させて太陽電池を作製した。

比較例 1

実施例と同じセラミツク基板の上にステンレス膜を析出させた。すなわち、ステンレス (SUS 304) をターゲットとしてアルゴンガス圧 2×10^{-2} トールの雰囲気中でスパッタリングを行ない、150°C に加熱された前記セラミツク基板の上に約 1 μm のステンレス膜 (シート抵抗約 2 Ω/\square)

特開昭58-61678(4)

□)を析出させた。

この太陽電池の特性は、開放端電圧(V_{oc})0.22V、短絡電流(J_{sc})4.2mA/cm²、曲線因子(FF)0.19、変換効率(η)0.22%であつた。

比較例2

実施例と同じセラミツク基板の上にモリブデン膜を析出させた。すなわち、モリブデンをターゲットとしてアルゴンガス圧 2×10^{-4} トルの雰囲気中でスパッタリングを行ない、150℃に加熱されたセラミツク基板上に約1 μ mのモリブデン膜(シート抵抗約1.5 Ω/\square)を析出させた。この太陽電池の特性は、開放端電圧(V_{oc})0.12V、短絡電流(J_{sc})5.75mA/cm²、曲線因子(FF)0.12、変換効率(η)0.07%であつた。

比較例3

実施例と同じセラミツク基板の上にガラスを100 μ m被覆したグレースセラミツク板(表面の粗さ0.1 μ m)を用い、この上にステンレス膜(シート抵抗約1 Ω/\square)を約1 μ m析出させた。ステンレス膜の析出条件は比較例1と同じであ

る。

この太陽電池の特性は、開放端電圧(V_{oc})0.82V、短絡電流(J_{sc})7.59mA/cm²、曲線因子(FF)0.54、変換効率(η)4.2%であつた。

本発明の実施例1乃至4を比較例1乃至3と対比すると、下記の表のようになり本発明の変換効率は約5.0%以上であり先行技術のものの4.2%より更に向上した。

表

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
実施例1	0.80	15.1	0.61	6.0
" 2	0.68	9.8	0.60	5.0
" 3	0.72	12.0	0.60	5.2
" 4	0.72	12.2	0.59	5.0
" 5	0.80	9.67	0.61	5.9
" 6	0.70	9.52	0.60	5.0
比較例1	0.22	4.20	0.19	0.22
" 2	0.12	5.75	0.12	0.07
" 3	0.82	7.59	0.54	4.2

実施例7

実施例1乃至6で用いた粗さ2 μ mのセラミツク基板の表面をカーボランダムで故意にあらして15 μ mの粗さにしたのを用い、実施例1と同じ条件でスプレー法により約1 μ mのアンチモンを添加した酸化錳膜を析出させ、この酸化錳膜の上に実施例1と同じ条件によつて非晶質シリコン層のp、i、n各層をこの順に析出させ、更に酸化インジウム錳膜を析出させて太陽電池を作製し、実施例1と同じ方法で変換効率を測定した。その結果、変換効率(η)は6.0%であつた。

この結果よりセラミツク基板の粗さが2 μ mから15 μ mと粗くなつても変換効率が低下しないこと、換言するとセラミツク基板の表面の凹凸の影響をほとんど回避できることが確められた。

比較例4

一方、粗さ15 μ mのセラミツク基板の表面に、実施例1と同じ条件でスパッタリング法によりステンレス膜を約1 μ m析出させ、このステンレ

ス膜の上に実施例1と同じ条件で非晶質シリコン層のp、i、n各層を析出させ、更に酸化インジウム錳膜を析出させて太陽電池を作製し、この変換効率(η)を測定した結果、0.02%であつた。すなわち、比較例の変換効率(η)はセラミツク基板の表面が粗くなると著しく低下した。

尚、実施例1乃至実施例6では、非晶質シリコン層のn層側から光を入れるようにp層、i層及びn層をこの順序でセラミツク基板上に析出させたが、p層側から光を入れるようにn層、i層及びp層をこの順序でセラミツク基板に析出させても同じ結果が得られることが実験により確められた。

また、実施例7では、セラミツク基板と非晶質シリコン層間の電極としてSnO₂膜のみを示したが、実施例2及び実施例6で示した他の金属酸化物透明電極材料についても同様の結果が得られた。

更にまた前記実施例では約1 μ mである、セラミツク基板と非晶質シリコン層間の金属酸化物透

明電極の膜厚は、太陽電池の役割をするためにシート抵抗を小さくすることが必要であり厚い方が望ましいが、製造コストの点から $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が実用的な値である。この程度の膜厚の場合シート抵抗は、アンチモンを添加した酸化錫では $200 \sim 2 \Omega/\square$ であり、酸化インジウムや酸化インジウム錫では $50 \sim 1 \Omega/\square$ 程度である。前述のようにセラミツク基板側から光を入射させる場合には、シート抵抗と光の透過率の関係からもう少し薄い $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度が適当と考えられる。

このように本発明によるときは、セラミツク基板上に非晶質シリコン層を設けた太陽電池において、前記セラミツク基板と非晶質シリコン層間の電極を金属酸化物透明膜としたので、普通のセラミツク基板ですみ、このため先行技術のグレースセラミツク基板の $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{4}$ の価格となり安価である。また変換効率も向上する。更に、セラミツク基板の表面に先行技術のようにガラス層がないため、厚膜印刷技術によつて抵抗が


特開昭58-61678(5)
少なく且つ密着強度の強い配線パターン及び電極を基板面に形成でき、セラミツク基板本来の耐熱性、熱伝導性等の優れた特徴を十分に発揮できる効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は先に提案された太陽電池の構成説明図、第2図は本発明の太陽電池の構成説明図である。

- (1) … セラミツク基板
- (2) … 金属酸化物透明膜
- (3) … 非晶質シリコン層
- (4) … … … 電 極

特許出願人 太陽誘電 株式会社

代理人 北村 欣一 
外2名

手続補正書 (自発)

昭和 年 月 日
57. 2. 24

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第159395号

2. 発明の名称

非晶質シリコン太陽電池


3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

太陽誘電 株式会社

4. 代理人

東京都港区新橋2丁目16番1 ニュー新橋ビル703

6002 弁護士 北村 欣一 

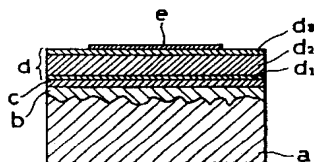
電話 503-7811 番 (代)

5. の日付

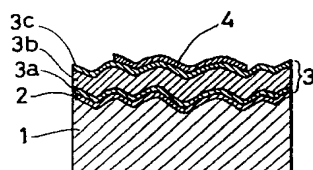
昭和 年 月 日

57. 2. 24
57. 2. 24

第1図



第2図



特開昭58-61678(6)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

- (1) 明細書第1頁第17行「70⁰〜850℃」を「75⁰〜850℃」と補正する。
- (2) 同書第8頁第2行、同頁第14行「変換効率(n)」を「変換効率(η)」と補正する。
- (3) 同書第9頁第14行「変換効率5.9%」を「変換効率(η)5.9%」と補正する。
- (4) 同書第7頁第2行、第10頁第7行、第11頁第4行、同頁第14行、第12頁第4行、第15頁第11行、第14頁第4行、同頁第5行「(n)」を「(η)」と補正する。
- (5) 同書第13頁第18行「13 μ m」を「13 μ m」 ^{μ m}と補正する。
- (6) 同書第12頁の表の最上欄の一番右の「n(%)」を「 η (%)」と補正する。